

A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026509

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/00

C08F 4/04

C08F 14/18

(21)Application number : 11-160883

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 08.06.1999

(72)Inventor : BROTHERS PAUL DOUGLAS

(30)Priority

Priority number : 98 93320 Priority date : 08.06.1998 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF FLUOROPOLYMER IN CARBON DIOXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluoropolymer in high yield by polymerizing fluorinated monomer in a specific fluid medium by using a specific azo initiator.

SOLUTION: This method is carried out by polymerizing (A) at least one kind of fluorinated monomer (pref., vinylidene fluoride) by using (B) pref. 0.005 to 10 mg of an azo initiator (e.g. dimethyl 2,2'-azobisisobutylate) of dialkyl 2,2'-azobisisobutylate based on 1 g of the resultant polymer in a liquid or supercritical fluid medium containing carbon dioxide under a pressure of pref. 1,500 to 6,000 psig at pref. 60 to 90° C, thus obtaining the resultant polymer e.g. polyvinylidene fluoride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-26509
(P2000-26509A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	Z
4/04		4/04	
14/18		14/18	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-160883	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成11年6月8日 (1999.6.8)	(72) 発明者	ボール ダグラス ブラザーズ アメリカ合衆国 19317 ペンシルヴァニ ア州 チャッツ フォード ミルブルック ドライブ 112
(31) 優先権主張番号	0 9 / 0 9 3 , 3 2 0	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一 (外2名)
(32) 優先日	平成10年6月8日 (1998.6.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素中でのフルオロポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素中でのフルオロオレフィンの重合
用に効果的なアゾ開始剤の提供。

【解決手段】 アゾ開始剤としてジアルキル (2, 2'-
アゾビスイソイソブチレート) を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つのフッ素化モノマーをアゾ開始剤を用いて流動媒体中で重合させ、前記流動媒体は二酸化炭素を含み、前記開始剤はジアルキル(2, 2'-アゾビスイソブチレート)であることを特徴とするフルオロポリマーの製造方法。

【請求項2】 前記モノマーはフルオロオレフィンであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記ポリマーはフルオロオレフィンと少なくとも1つの共重合性フッ素化モノマーとのコポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記モノマーは前記フルオロオレフィンを除く炭素数2〜8のフルオロオレフィンおよび炭素数3〜8のフッ素化ビニルエーテルから選択されることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記フルオロオレフィンはフッ化ビニリデンまたはテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項6】 前記モノマーはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)、およびペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)のうちの少なくとも1つであることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項7】 前記ポリマーはエラストマー性であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項8】 前記ポリマーは熱可塑性であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項9】 前記ポリマーはホモポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記二酸化炭素は液体または超臨界であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項11】 前記媒体は本質的に二酸化炭素からなることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項12】 前記アルキルは独立にメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、およびn-アミルから選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記アルキルの各々はメチルであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフルオロモノマーの重合方法の技術分野に属する。本方法に適するフルオロモノマーは、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンを含む。

【0002】

【従来の技術】水性媒体中のフッ化ビニリデン(VF₂)の重合は周知である。例えば、使用可能な水溶性開始剤の中の過硫酸塩およびジコハク酸過酸化物(disu

ccinic acid peroxide) および使用可能なモノマー可溶性開始剤の中のジアルキルペルオキシジカーボネートを記載している、Kirk-Othmerの「Encyclopedia of Chemical Technology」第4版、第11巻、694ページ(1994)を参照のこと。VF₂の重合は過酸化ベンゾイルおよび過硫酸アンモニウムのような開始剤を用いる米国特許第2435537号においてFordおよびHanfordによって、初めて開示された。続いて、Haupttscheinは米国特許第3193539号において、アゾ開始剤を例示しているが、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用いるものでは非常に低収率であり、Iseronは米国特許第3245971号においてAIBNは効果がないことを発見した。

【0003】液体または超臨界二酸化炭素中のある種のフッ素化モノマーの重合は、例えば、特公昭45-003390(Fukuiら、1970)および特公平06-345824(Ezakiら、1994)、特公昭46-015511(Ukihashi、1971)および米国特許第5496901号(DeSimone)および米国特許第5618894号(DeSimoneおよびRomack)に開示されている。これらの文献は、電離放射線および各種ラジカル開始剤の使用を含む種々の重合開始手段を開示している。第5496901号特許は、数種のアゾ化合物を含む使用可能な開始剤の広範なリストを開示しており、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)が好ましいと述べている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】下記に要約される試験に示すように、二酸化炭素中でVF₂などのフルオロオレフィンの重合を試みる場合、重合の開始に一般的に用いられるアゾ化合物では、全くでないとしても、あまり良く働かないことがわかった。注目すべきことに、AIBNでは少量のポリマーしか得られない。

【0005】しかし、アゾ開始剤は動力学が予測可能なために望ましい。Polymer Engineering and Science、19巻、597ページ(1979)、においてSheppardおよびKamathが論じているように、アゾ開始剤はラジカル誘導分解を受けず、それらの分解率は環境により影響を受けない。従って、二酸化炭素中でのVF₂などのフルオロオレフィンの重合用に効果的なアゾ開始剤を得ることが望ましい。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様は、少なくとも1つのフッ素化モノマーをアゾ開始剤を用いて流動媒体中で重合させ、前記流動媒体は二酸化炭素を含み、前記開始剤はジアルキル(2, 2'-アゾビスイソブチレート)であるフルオロポリマーの製造方法を含むことを特徴とする。

【0007】本発明の第2の態様は、前記モノマーがフルオロオレフィンであることを特徴とする。

【0008】本発明の第3の態様は、前記ポリマーがフルオロオレフィンと少なくとも1つの共重合性フッ素化モノマーとのコポリマーであることを特徴とする。

【0009】本発明の第4の態様は、前記モノマーが前記フルオロオレフィンを除く炭素数2～8のフルオロオレフィンおよび炭素数3～8のフッ素化ビニルエーテルから選択されることを特徴とする。

【0010】本発明の第5の態様は、前記フルオロオレフィンがフッ化ビニリデンまたはテトラフルオロエチレンであることを特徴とする。

【0011】本発明の第6の態様は、前記モノマーがテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）、およびペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）のうちの少なくとも1つであることを特徴とする。

【0012】本発明の第7の態様は、前記ポリマーがエラストマー性であることを特徴とする。

【0013】本発明の第8の態様は、前記ポリマーが熱可塑性であることを特徴とする。

【0014】本発明の第9の態様は、前記ポリマーがホモポリマーであることを特徴とする。

【0015】本発明の第10の態様は、前記二酸化炭素が液体または超臨界であることを特徴とする。

【0016】本発明の第11の態様は、前記媒体が本質的に二酸化炭素からなることを特徴とする。

【0017】本発明の第12の態様は、前記アルキルが独立にメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、および*n*-アミルから選択されることを特徴とする。

【0018】本発明の第13の態様は、前記アルキルの各々がメチルであることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、流動媒体において、アゾ開始剤を用い、少なくとも1つのフッ素化モノマーを重合させることを含むフルオロポリマーを作製する手段を提供し、前記流動媒体は二酸化炭素を含み、前記開始剤はジアルキル（2, 2'-アゾビスイソブチレート）である。ジメチル（2, 2'-アゾビスイソブチレート）が好ましい開始剤である。

【0020】このアゾ開始剤は、フッ化ビニリデンの重合に特に効果的であり、テトラフルオロエチレンの改善された重合法を提供する。

【0021】ジアルキル（2, 2'-アゾビスイソブチレート）が、二酸化炭素（CO₂）を含む媒体中における、フッ化ビニリデン（VF₂）の重合の開始に効果的であり、高収率で高分子量ポリマーを生産することが発見されている。さらに、この化合物は、アゾ化合物の中

でもテトラフルオロエチレン（TFE）の重合の開始において特に効果的である。

【0022】本発明の方法は、特定のアゾ開始剤を選択する以外は、CO₂を含む媒体中におけるフッ素化モノマー重合用の他の方法と概ね同様である。下記の実施例は回分法で実施されるが、当業者は他の重合法も使用できることを認識するであろう。すなわち、成分が重合の間に添加される半回分重合法、生成物が断続的に回収され、成分が連続的または断続的に添加される半連続重合法、および生成物が連続的に回収される連続重合法などが含まれる。いかなる実施可能温度および圧力も、本発明の方法において用いることができる。一般に、温度は40℃～125℃の範囲で、好ましくは60℃～90℃であり、圧力は900～10000 psig（6.3～69.1 MPa）の範囲で、好ましくは1500～6000 psig（10.4～41.5 MPa）である。

【0023】本発明の方法に用いられる開始剤は、ジアルキル（2, 2'-アゾビスイソブチレート）である。好ましくは、前記アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、および*n*-アミルから独立に選択される。より好ましくは、アルキル基は同じである。好ましいアルキル基はメチルおよびエチルを含む。メチルは特に好ましいアルキル基である。エチルはもう1つの特に好ましいアルキル基である。通常、使用される開始剤の量は、生産されるポリマー1gあたり、0.001～25mgの範囲、より一般的には生産されるポリマー1gあたり、0.005～10mgの範囲である。

【0024】本発明は広範な種類のフルオロポリマーの製造に有用である。本明細書において用いられる「フルオロポリマー」とは、少なくとも1つのフッ素化モノマーの熱可塑性およびエラストマー性ポリマーの広範な範囲を包含することを意図する。これらのフルオロポリマーは、フルオロモノマーのホモポリマーであっても、2種以上のフルオロモノマーのコポリマーであっても、または少なくとも1つのフルオロモノマーと少なくとも1つのフッ素非含有モノマーとのコポリマーであってもよい。一般的に、このようなフルオロポリマーは少なくとも35重量%のフッ素を含む。

【0025】本明細書において「フルオロモノマー」は、遊離基重合することができるビニル基を含む化合物を意味するものとして用いられ、重合をうけるビニル基に結合する少なくとも1つのフッ素原子、フルオロアルキル基、またはフルオロアルコキシ基を含む。好ましいフルオロモノマーは、フルオロオレフィンである。本発明の方法はVF₂およびTFEの重合に特に有益であり、有用なフルオロモノマーは、フッ化ビニル；トリフルオロエチレン；クロロトリフルオロエチレン（CTFE）；1, 2-ジフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン（TFE）；ヘキサフルオロプロピレン（HF

P) ; ベルフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE)、ベルフルオロ (エチルビニルエーテル) (PEVE) およびベルフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) などのベルフルオロ (アルキルビニルエーテル) ; ベルフルオロ (1, 3-ジオキソール) ; ベルフルオロ (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール) (PDD) ; $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ (Xは SO_2F 、 CO_2H 、 CH_2OH 、 CH_2OCN または $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (nは1、2、3、4または5)、 $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (R^1 は水素または $\text{F}(\text{CF}_2)_m$ -であり、mは1、2または3である) ; および $\text{R}^1\text{OCF}=\text{CH}_2$ (R^1 は $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ -であり、zは1、2、3または4である) ; ベルフルオロブチルエチレン (PFBE) ; 3, 3, 3-トリフルオロプロペンおよび2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンを含むがこれらに限定されない。3, 3, 3-トリフルオロプロペン、2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、PFBE、フッ化ビニル、 VF_2 、HF P、PMVE、PEVE、PPVE、CTFE、およびPDDが好ましいフルオロモノマーである。

【0026】フルオロモノマーがホモ重合できる場合、フルオロモノマーはホモポリマーを形成するよう単独で重合させることができ、または1つ以上の他のフルオロモノマーもしくはフルオロモノマーでない他のモノマーとコポリマーを形成するよう重合させることができる。コポリマーを形成する場合、選択されるモノマーは共重合できなければならない。コポリマーにおいて、他のモノマーは好ましくはフッ素化モノマーであり、より好ましくは炭素数2~8を有するフルオロオレフィンであるか、または炭素数3~8を有するフッ素化ビニルエーテルである。特に好ましいモノマーはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ベルフルオロ (メチルビニルエーテル)、ベルフルオロ (エチルビニルエーテル) およびベルフルオロ (プロピルビニルエーテル) である。フルオロモノマーとのある組み合わせで共重合するフッ素非含有モノマーには、プロピレンおよびエチレンが含まれる。有用なホモポリマーであるフルオロポリマーの例としては、ポリフッ化ビニリデン (PVF₂) およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が含まれる。ホモポリマーPTFEとして分類されるものとして、変性ポリマーがPTFEの非溶融二次加工可能な特性を保持するような、少量のTFE以外のフルオロモノマーを含む変性PTFEポリマーがある。有用なコポリマーの例としては、TFEとHFPおよび/またはPPVEまたはPEVEなどのベルフッ素化ビニルエーテルとのコポリマー、TFEとPMVEとのコポリマー、TFEとPDDとのコポリマー、およびTFEまたはCTFEとエチレンとのコポリマーが含まれる。さら

なる例としては、 VF_2 とHFP、またはHFPおよびTFEとのコポリマーが含まれる。上記で含意したように、コポリマーは名称を挙げた以外のさらなるモノマーを含むことができる。例えば、PFBE、HFP、PPVEまたは2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンなどの高い側鎖基を導入する付加的モノマーを含み、およびエラストマー性ポリマーが硬化部位モノマーおよび/または連鎖移動剤 (CTA) から由来する低濃度の硬化部位部分を頻繁に含む場合、TFE/エチレンコポリマーは、最も有用である。【0027】

【実施例】下記に記載するように重合反応用のシェーカーチューブ (shaker tube) にガス成分を装填する際の通常の操作は、低圧ガスから開始し、高圧ガス気体に移行する、ソース圧 (source pressure) により決定される順序でガスを装填することである。CO₂用のシリンダーの圧は通常低いので、初めにCO₂を装填するのが一般的である。TFEを用いる場合、通常重量で50/50の割合でCO₂との混合物として装填し、規定されたCO₂装填量に達するまで追加のCO₂を別に装填する。

【0028】¹⁹F NMR分光法により、コポリマー組成物を測定し、ポリフッ化ビニリデンの構造を確認するのに用いる。PTFEの構造を確認するために、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を用いる。

【0029】ポリマーの熱特性をASTM D-4591に従い、示差走査熱分析 (DSC) により測定する。特記しない限り、融解温度 (melting temperature)

(T_m) および融解熱 (heat of fusion) (ΔH_f) は、融解温度をピーク温度として、2回目の加熱における融解吸熱 (melting endotherm) に由来する。

【0030】フルオロポリマーのメルトフローレート (MFR) を、ASTM規格D-2116-91aに記載されているように耐蝕性アロイの使用によって修正されたブラストメーターを用い、全ての VF_2 ポリマーに対し232℃の温度、およびPTFEに対し372℃の温度で負荷5kgを用いて、ASTM法 D-1238-94aに従い、測定する。メルトフローは、下記のいくつかの実施例において0であり、高分子量であることが示唆された。このことは、PTFE微粉を除く、PTFEに期待され、かつ望ましいものであるが、このような高分子量は他のポリマーの慣用の溶融加工では相容れないものである。分子量は、開始剤の濃度を調整したり、連鎖移動剤の使用などにより、溶融流れ可能なポリマー用に商業的に望ましい範囲の溶融粘度 (例えば、50 Pa·s から 1×10^3 Pa·s、好ましくは、500 Pa·s から 5×10^4 Pa·s) を達成するように調整できることを当業者は認識するであろう。

【0031】比較例A

400 mL ステンレス製容器 (シェーカーチューブ) を

十分に洗浄し、およそ0℃にまで冷却する。全ての酸素を除去するために容器に窒素を流し、0.09gの2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)(VAZO(登録商標)52, DuPont)をすばやく容器に加える。次いで、容器を密封し、排気し、-40℃以下にまで冷却する。高圧封止バルブを装備した挿入口を通して、次いで100gのフッ化ビニリデン(VF₂)および225gのCO₂(純度99.99%, O₂

9ppm未満, Colemanグレード, M-G Industries)を加え、封止バルブを閉じる。攪拌させながら、内容物の温度が55℃に上昇するまで容器を加熱し、このときの自生圧力(autogenous pressure)は約4100psig(28.4MPa)である。10時間後、容器を冷却し、圧力を解放し容器を開ける。ポリマーは生産されない。

【0032】比較例B

VAZO(登録商標)52の代りに0.06gの2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)(DuPontのVAZO(登録商標)64, アゾビスイソブチロニトリルまたはAIBNとも呼ぶ)を用い、温度は68℃、および結果として生じる自生圧力が約5100psig(35.3MPa)であることを除き、本質的に比較例Aの方法を繰り返す。開始剤の量および温度は、比較例Aで生産されたのと同じ数の遊離基が10時間で生産されるよう設定する。10時間後、自生圧力は約5000psig(34.6MPa)に減少し、容器を冷却し、圧力を解放し、容器を開ける。白色のポリマーが2.6gだけ回収された。ポリマーは、4.3モル%の頭-頭結合単位を有するポリフッ化ビニリデンであることが室温でのアセトン中¹⁹F NMRにより確認され、およびポリマーはT_g=169℃およびΔH_f=62J/gを有する。

【0033】実施例1

VAZO(登録商標)52の代りに0.082gのジメチル(2, 2'-アゾビスイソイソブチレート)(和光純薬工業のV-601)を用い、温度は69.5℃、および結果として生じる自生圧力がおよそ5000psig(34.6MPa)であることを除き、本質的に比較例Aの方法を繰り返す。開始剤の量および温度は、比較例AおよびBで生産されたのと同じ数の遊離基が10時間で生産されるよう設定する。10時間後、自生圧力は約4400psig(30.4MPa)に減少し、容器を冷却し、圧力を解放し、容器を開ける。白色の粉末として回収されたポリマーの量は、22.8gであり、他のアゾ開始剤に対比してジアルキル(2, 2'-アゾビスイソイソブチレート)の有効性が示された。ポリマーは、4.6モル%の頭-頭結合単位を有するポリフッ化ビニリデンであることが100℃でのDMAC中¹⁹F NMRにより確認される。T_gは169℃、ΔH_fは58J/g、およびMFRは0g/10分である。メルトフ

ロー装置から除去されたプラグは、緩く熔融(loosely fused)し、オフホワイト色である。

【0034】比較例C

VAZO(登録商標)52の代りに0.10gの2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミン)二塩酸塩(和光純薬のVA-044)を用い、CO₂の量は275g、VF₂の代りにTFE50gを用い、温度は55℃で、実施時間は4時間であることを除き、本質的に比較例Aの方法を繰り返す。結果として生じる自生圧力は、約3250psig(22.5MPa)であり、実施期間を通じほぼ一定である。生成物は0.04gだけ回収され、熱重量分析により、低分子量PTFEであることが示唆される。

【0035】比較例D

VA-044の代りに0.06gのAIBNを用い、温度は68℃で、自生圧力は4600psig(31.8MPa)、および実施時間は10時間であることを除き、本質的に比較例Cの方法を繰り返す。実施の終了時には、圧力は4000psig(27.7MPa)である。白色粉末として回収されたポリマーの量は、33.1gである。T_gは330℃、ΔH_fは72J/gである。ポリマーはPTFEであることがFTIRにより確認される。MFRは0g/10分である。

【0036】実施例2

AIBNの代りに0.082gのV-601を用い、温度は吸熱反応のために160℃まで上昇した後、68℃に戻ることを除き、本質的に比較例Dの方法を繰り返す。実施の終了時には、圧力は3000psig(20.8MPa)である。白色粉末として回収されたポリマー(T_g=331℃およびΔH_f=71J/g)の量は、45.2g(収率90.4%)であり、TFEの重合においてジアルキル(2, 2'-アゾビスイソイソブチレート)の有効性が示された。ポリマーはPTFEであることがFTIRにより確認され、MFRは0g/10分であり、高分子量であることが示唆される。メルトフロー装置から除去されたプラグは、熔融し、白色である。

【0037】実施例3~6

VF₂単独で用いる代りにVF₂およびTFEモノマーの混合物を用い、反応時間は5時間(但し、実施例4では反応時間は1.5時間)であることを除き、本質的に実施例1の方法を繰り返す。モノマー装填量、部分結晶ポリマーの収率、および生成物コポリマーの融解温度(T_m)を表1に示す。結果はジアルキル(2, 2'-アゾビスイソイソブチレート)がVF₂/TFEコポリマーの重合の開始に有効であることを示している。MFRは232℃で測定される。実施例5および6では、MFR装置における樹脂プラグは、緩く熔融し、非常に高分子量であることをさらに示し、白色である。実施例3および4では、MFR装置における樹脂プラグは、熔融し、

オフホワイト色である。

【0038】

*【表1】

*

実施例3～6の条件および結果

	3	4	5	6
条件:				
VF ₂ 装填量 (g)	23.0	50.0	64.0	80.5
TFE装填量 (g)	50.0	46.5	34.8	19.5
結果:				
収量 (g)	53.8	34.9	59.1	35.5
収率 (%)	73.6	36.1	59.7	35.4
T _m (°C)	205	173	145	130
MFR (g/10分)	0	0	0	0
VF ₂ (重量%)	---	41.0	---	78.6
TFE (重量%)	---	59.0	---	21.4

実施例7～10

VF₂単独で用いる代りにVF₂およびヘキサフルオロプロピレン (HFP) モノマーの混合物を用い、CO₂装填量は表2に示す様に変化させることを除き、本質的に実施例1の方法を繰り返す。モノマー装填量、試験圧力 (p)、およびポリマー収率をも表2に示す。結果はジ※20

※アルキル (2, 2'-アゾビスイソイソブチレート) が VF₂/HFPコポリマーの重合の開始に有効であることを示している。

【0039】

【表2】

実施例7～10の条件および結果

	7	8	9	10
条件:				
CO ₂ 装填量 (g)	225	175	175	175
VF ₂ 装填量 (g)	65	117	106	95
HFP装填量 (g)	5	78	44	55
開始p (MPa)	35.3	41.1	29.3	24.2
終了p (MPa)	27.0	30.1	23.1	19.1
結果:				
収量 (g)	39.2	47.5	35.0	18.7
収率 (%)	55.9	24.3	23.3	12.4
T _m (°C)	163	118	135	128
ΔH _f (J/g)	54	26	33	31
MFR (g/10分)	0	0	0	0.6
VF ₂ (重量%)	98.2	85.3	89.4	86.3
HFP (重量%)	1.8	14.7	10.6	13.7

実施例11

フッ化ビニリデンの代りにフッ化ビニルを用いることを除き、本質的に実施例1の方法を繰り返す。実施の終了時には、圧力は3100psig (21.5MPa)である。白色の粉末として回収されたポリマーの量は、61.7gであり、フッ化ビニルの重合におけるジアルキル (2, 2'-アゾビスイソイソブチレート) の有効性が示された。生成物は、2.1モル%の3級フッ素 (通常の分枝) (tertiary fluorine (normal branchin q)) および12.3mol%の直鎖頭-頭結合単位を有するポリフッ化ビニルであることがNMRにより確認される。T_mは186°C、ΔH_fは43J/gである。分子量の相対測定は150°Cで操作するレオメーターを用

いるジメチルアセトアミド中の40重量%ポリマー混合物での細管レオメトリーにより得られる。粘度は23.4sec⁻¹から3516sec⁻¹の範囲の剪断速度で測定される。これらのデータの対数プロットは1次最小二乗方程式に適合し、これを100sec⁻¹での粘度を計算するのに用いる。こうして得られる溶融粘度は266Pa·sである。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、二酸化炭素中でのフルオロオレフィンの重合用にアゾ開始剤としてジアルキル (2, 2'-アゾビスイソイソブチレート) を用いると表1および表2に示すように、収率が格段に向上した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.